

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/069696 A1

(51) 国際特許分類⁷: H05B 33/04, 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000349

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 14 日 (14.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-010844 2004 年 1 月 19 日 (19.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒1538654 東京都目黒区目黒一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 広文 (KUBOTA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見六丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 石川 泰男, 外 (ISHIKAWA, Yasuo et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 17 番 11 号 パーク芝ビル 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

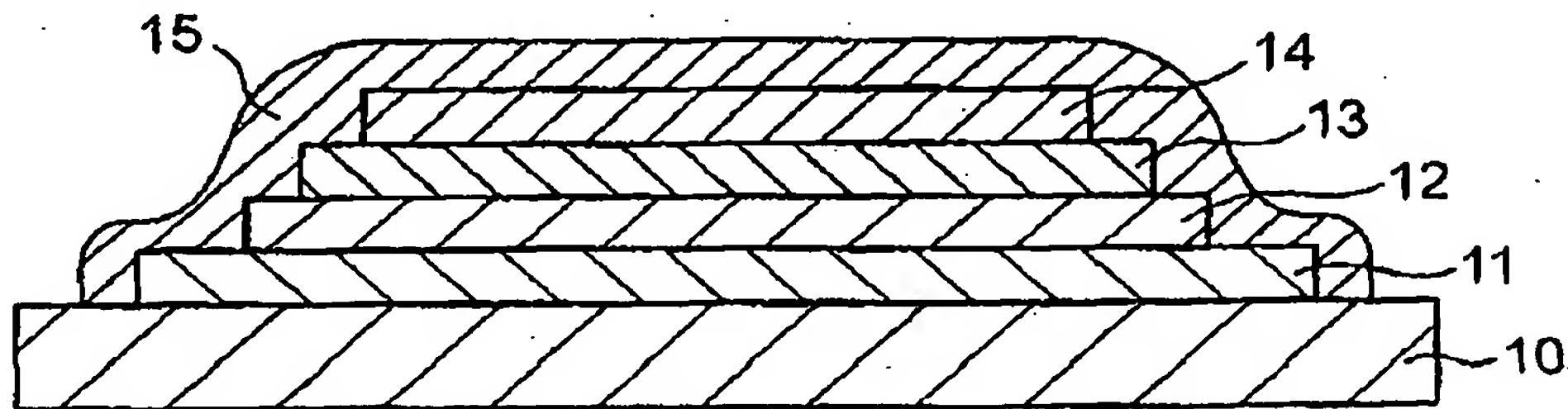
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GI, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTECTIVE FILM AND ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: 保護膜および有機 EL 素子



(57) Abstract: A protective film formed over a thin-film device which is formed on the upper surface of a substrate is characterized by having a hydrogen content of not less than 30 at%. Such a protective film is highly reliable as a protective film for devices such as organic EL devices, and can be formed thick.

(57) 要約: 基板上部に形成される薄膜素子の上部に形成される保護膜であって、水素含有率が 30 at% 以上であることを特徴とする保護膜である。有機 EL 素子等のデバイスの保護膜として、信頼性の高い、厚膜の保護膜とすることができる。

WO 2005/069696 A1

明 細 書

保護膜および有機EL素子

技術分野

[0001] 本技術は、例えば、有機エレクトロルミネッセント素子(以下、「有機EL素子」と称する。)等のデバイス用の保護膜、ならびにこのような保護膜を形成したデバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 有機EL素子は、比較的低電圧で駆動でき、高輝度でバックライトを必要とせず、軽量のフラットパネルディスプレイを作製できることから、近年注目されている。

[0003] この有機EL素子は、例えば、基板上に形成された対向する第一電極と第二電極間に、有機層を挟持する構成のものである。

[0004] しかしながら、有機EL素子は、大気中の水分や酸素が吸着することによって、例えば、発光素子中に、黒い斑点状のダークスポットが発生し、発生したダークスポットが成長して、有機EL素子の寿命を低下させるという問題がある。

[0005] このような水分や酸素から有機層を保護するために、従来、乾燥剤を収納した封止缶と呼ばれる囲繞体で、有機EL素子の封止を行っている。しかしながら、このような封止缶を形成すると、ディスプレイパネルの厚みが大きくなってしまう。このため有機EL素子を、薄膜で封止しようとする試みがなされている。

[0006] このような封止膜としては、例えば、特許文献1には、プラズマCVD法により形成される、 SiO_xCy ($x=0.1\sim 1$, $y=0.1\sim 1$)の組成を有し、水素含有率が30at%以下である封止膜が開示されている。

[0007] また、特許文献2には、無機EL素子の発光層の上部に形成される絶縁層としてではあるが、プラズマCVD法により形成した SixNyOz:H 膜を、水素含有量 $2\times 10^{22}\text{atoms/cm}^2$ 以下として形成することが提案されている。これは、膜中の水素が多いと素子の駆動時に水素の気泡が発生するためであると述べられている。

特許文献1: 日本国特開2001-68264号公報

特許文献2: 日本国特開平2-189891号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1または2におけるように膜の水素含有量を少なくすると、確かに膜質は良くなるが、膜応力が大きくなってしまう。このため膜を厚膜に成膜できず、また有機層間または有機層と電極間等で剥離等の問題が生じる虞れがあり、信頼性に欠けるものとなってしまふものであった。
- [0009] また、プラズマCVD法は、例えば、スパッタ法、熱CVD法や触媒CVD法などと比較すると低温で成膜が可能で、デバイスの段差被覆性(ステップカバーレッジ)の良好なものであるが、逆にこれらの方法と比較して得られる膜中に含まれる水素量は多いものとなる。このため、上記特許文献1におけるように、水素含有率が30at%以下である膜を成膜しようとする、ある程度成膜温度を高めるかRFパワーを上げなければならない。一方、有機EL材料は、一般に耐熱性が低く、上記のような水素含有量の低い保護膜を形成する際の温度によって、有機EL材料が失活する虞れがあり、技術的な困難性を伴うものであった。
- [0010] 従って、上述したような従来技術における問題を解決する改良された保護膜、このような保護膜を用いてなる有機EL素子およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決する技術は、基板上部に形成される薄膜素子のための保護膜であって、水素含有率が30at%以上であることを特徴とする保護膜である。
- [0012] また、前記保護膜が、SiN、SiO、SiON、SiCもしくはSiCN系のものまたはダイヤモンドライクカーボン(DLC)である上記保護膜が示される。
- [0013] 上記課題を解決する技術は、また基板上に、少なくとも第一電極、有機発光層、および第二電極が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機エレクトロルミネッセンス素子上部に、水素含有率が30at%以上である保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。
- [0014] また、前記保護膜がSiN、SiO、SiON、SiCもしくはSiCN系のものまたはダイヤモンドライクカーボン(DLC)である上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が示さ

れる。

[0015] さらに上記課題を解決する技術は、基板上に、少なくとも第一電極、有機発光層、および第二電極が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記エレクトロルミネッセンス素子上部に、水素含有率が30at%以上である保護膜をCVD法またはスパッタ法によって形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。

[0016] また上記CVD法が、プラズマCVD法である上記記載の製造方法が示される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本技術に係る保護膜を適用した有機EL素子の一例を示す概略断面図である。なお、図1中、符号10は基材、11は第一電極、12は正孔注入輸送層、13は有機発光層、14は第二電極、15は保護膜をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下に、本技術を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

開示される第一の技術は、基板上部に形成される薄膜素子のための保護膜であって、水素含有率が30at%以上であることを特徴とする保護膜である。

[0019] この保護膜の水素含有率としては、好ましくは30〜40at%である。

ここで、本明細書において示す「水素含有率」は、ラザフォード後方散乱分析(RBS)ー水素前方散乱分析(HFS)測定により、試料の最表面の酸化されている領域を除いた、深さ約500nmまでの領域における値であり、また、測定中に水素の脱離があるので、スペクトルの経時変化から推定した測定前の水素量である。なお、深さ約500nmまでの領域としたのは、RBSーHFS測定においては最表面から約500nmまでの深さにおける組成分布しか測定できないためである。

[0020] 従来、保護膜は、その膜より発生するガス等によって、素子機能層や電極層が悪影響を受けるため、又は外部から侵入する水分をバリアするバリア性の点から考慮して、膜中に含まれる水素は、少ない程好ましいと考えられていた。

しかしながら、我々の行った研究によれば、例えば、以下に述べるような有機EL素子において、有機層上部に形成する保護膜として、このような水素含有率が30at%以上であるような保護膜を形成しても、その保存結果において、特段の問題点も生じ

なかった。一方で、このような水素含有率であると、その成膜は、例えばプラズマCVD法によれば、成膜温度条件をかなり低い温度としても可能であり、有機発光材料等の比較的熱に弱い材料の保護膜としても適用可能である。また、水素含有量が30at %以上と比較的高いものであると、保護膜の膜応力も小さく、厚膜、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ のものを成膜可能であり、例えば、被覆しようとする下部素子構造体がかんりの段差を有するものであっても追従性よく被覆することができる。またパーティクルやピンホールを埋め込むことも可能である。このため、例えば、当該保護膜を他の膜、例えば、金属膜等と組み合わせなくとも単一膜によって、十分な機能を発揮し得るものとなる。

このため、有機EL素子その他の電子デバイスにおける薄膜積層体の上部に形成される保護膜として、好適に使用できるものである。

- [0021] 本技術に係る保護膜の組成としては、上記水素含有率以外特に限定されるものではなく、無機膜、有機膜のいずれであってもよいが、例えば、SiN系、SiO系、SiON系、SiC系、SiCN系のような珪素と、酸素、炭素および窒素の少なくともいずれかの元素を含む組成またはダイヤモンドライクカーボン(DLC)であることが、防湿性等が良好な信頼性の高い安定な被膜を形成できることから望ましい。
- [0022] このような保護膜は、例えば、熱CVD、プラズマCVD法、触媒CVD法などのような各種CVD法や、スパッタリング法のような公知の方法によって形成が可能である。
- [0023] CVD法における場合には、得られる膜中の水素含有率は、例えば、 SiH_4 等のような原料ガスを、 N_2 、 NH_3 、 N_2O 等の他のガスとの、流量比もしくは分圧を、またはRFパワー、基板温度を適宜調整することによって所望のものとすることができる。また、スパッタリング法による場合には、例えば、ターゲット材料としてのSi、SiC等とは別途に、反応系に水素ガスや NH_3 等の水素源を導入することによって所望のものとすることができる。
- [0024] 保護膜の製造方法としては、上記したような方法のうち、特に、プラズマCVD法を用いることが好ましい。プラズマCVD法によれば、本技術におけるような高い水素含有率の膜は、成膜温度条件を、例えば、 120°C 以下、より好ましくは $70\sim 110^\circ\text{C}$ といった条件として成膜が可能であり、有機EL材料のような耐熱性の低い材料に対して

も、損傷を与えることなく被覆形成可能である。

[0025] 図1は、上記第1の技術に係る保護膜を適用した、第2の技術に係る有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

[0026] 図1に示す有機EL素子は、基材10上部に、第一電極11、正孔注入輸送層12、有機発光層13、第二電極14が順次積層され、その上部に有機EL素子全体を覆って、上記したような所定の水素含有率を有する保護膜15が形成されている。

[0027] なお本第2の技術に係る有機EL素子の構造としては、上記図1に示す例におけるものに限定されるものではなく、公知の種々の構成のものとすることができ、例えば、有機発光層を単独で設け、この発光層と第二電極との間に電子注入輸送層を設ける構成、正孔注入輸送層と電子注入輸送層の双方を設ける構成、あるいは正孔注入輸送層を発光層と混合した構成等とすることができる。

[0028] 第2の技術に係る有機EL素子においては、上記したような水素含有率30%以上という水素組成比の高い保護膜を有するため、有機発光層を外部の酸素、水分等より十分に保護することができ、発光寿命の優れた有機EL素子とすることができる。

[0029] このような有機EL素子において、保護膜15の厚さとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ とすることが望ましい。このように厚膜としても、膜応力が低いために、層間剥離、発光異常等の問題を生じることなく、高い防湿性あるいはガスバリア性を付与できるため、有機EL素子の良好な製品性能を長期間にわたり安定して発揮させることができることとなる。

[0030] なお、この第2の技術に係る有機EL素子において、保護層以外の基材および各積層体を構成する材料としては、特に限定されものではなく、公知のいずれのものを用いることも可能である。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例に基づき、具体的に説明する。

図1に示すような構造を有する有機EL素子を作成した。

[0032] 保護膜15としては、 SiH_4 および N_2 を原料ガスとして用いプラズマCVD法により、 100°C の成膜温度(基板表面温度)条件にて厚さ $3\mu\text{m}$ のSiN膜を形成した。得られた保護膜の最表面の酸化されている領域を除いた深さ約500nmまでの領域における

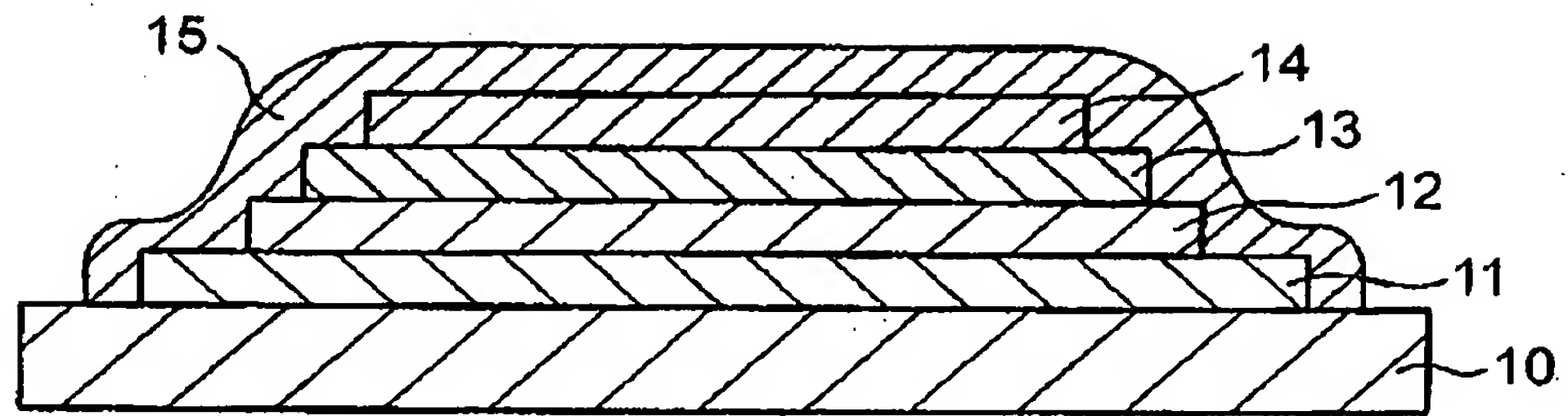
組成を、RBS-HFS法により測定し、測定途中に水素の脱離が観測されたため、スペクトルの経時変化から測定前の水素量を推定し、保護膜の水素含有率を算出したところ、37at%であった。

- [0033] 得られた有機EL素子を用いて、有機ELディスプレイを作製し、常温(22℃)、高温(100℃)域および高温高湿(60℃、95%RH)下における発光実験を行った。この結果、500時間の試験期間において、いずれの温度域においてもELディスプレイの輝度の低下、消光などの異常は認められず、本技術に係る保護膜の高い信頼性、および有機EL素子の高性能性が示された。

請求の範囲

- [1] 基板上部に形成される薄膜素子のための保護膜であって、水素含有率が30at%以上であることを特徴とする保護膜。
- [2] 前記保護膜は、SiN、SiO、SiON、SiCもしくはSiCN系のものまたはダイヤモンドライクカーボン(DLC)である請求項1に記載の保護膜。
- [3] 基板上に、少なくとも第一電極、有機発光層、および第二電極が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆うように、水素含有率が30at%以上である保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記保護膜は、SiN、SiO、SiON、SiCもしくはSiCN系のものまたはダイヤモンドライクカーボン(DLC)である請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 基板上に、少なくとも第一電極、有機発光層、および第二電極が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆うように、水素含有率が30at%以上である保護膜をCVD法またはスパッタ法によって形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [6] CVD法が、プラズマCVD法である請求項5記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H05B33/04, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H05B33/00-H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-26155 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 January, 1999 (29.01.99), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0013] (Family: none)	1-6
X	JP 2000-223265 A (Toray Industries, Inc.), 11 August, 2000 (11.08.00), Claim 1 (Family: none)	1-6
X	JP 2002-184578 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0076] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2005 (21.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000349

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-288983 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 10 October, 2003 (10.10.03), Claims 3 to 4; Par. Nos. [0071] to [0072], [0209] & US 2003/0183830 A1	1-6
A	JP 2001-118675 A (TDK Corp.), 27 April, 2001 (27.04.01), Claims 1 to 2; Par. No. [0019] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H05B33/04, H05B33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H05B33/00-H05B33/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-26155 A (三井化学株式会社) 1999. 01. 29 請求項1、段落【0012】～【0013】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2000-223265 A (東レ株式会社) 2000. 08. 11 請求項1 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21. 02. 2005	国際調査報告の発送日 08. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 里村 利光	2V 9314
電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-184578 A (富士電機株式会社) 2002. 06. 28 請求項1乃至3、段落【0076】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-288983 A (半導体エネルギー研究所) 2003. 10. 10 請求項3乃至4、段落【0071】～【0072】，【0209】 & US 2003/0183830 A1	1-6
A	JP 2001-118675 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 04. 27 請求項1乃至2、段落【0019】 (ファミリーなし)	1-6